

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-006330**
(43)Date of publication of application : **11.01.2000**

(51)Int.Cl.

B32B 27/30

B32B 7/12

B32B 27/36

(21)Application number : **10-177281**
(22)Date of filing : **24.06.1998**

(71)Applicant : **TOYOBO CO LTD**
(72)Inventor : **MORISHIGE CHIKAO**
SATO MASAYOSHI
TANABE MASATOSHI
MORI KEIJI

(54) EASILY BONDABLE SYNDIOTACTIC POLYSTYRENE-BASED BIAXIALLY ORIENTED FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the transparency and adhesion of a film by a method wherein as a specified self-crosslinkable polyester-based graft copolymer, which includes one kind of a monomer containing an anhydride having a double bond, is formed on one side of a syndiotactic polystyrene-based biaxially oriented film.

SOLUTION: On one side of a syndiotactic polystyrene-based biaxially oriented film, in which either one of lubricants such as inert particles or the like is singly used for a syndiotactic polystyrene-based polymer consisting of particles made of a metal oxide such as silica, titanium dioxide, talc, kaolinite or the like; a metal salt such as calcium carbonate, calcium phosphate, barium sulfate or the like of an organic polymer; a self-crosslinkable polyester-based graft copolymer, in which one kind or more of polymerizable unsaturated monomers is grafted to a hydrophobic polyester-based resin. The graft copolymer contains one kind of monomer including an anhydride having a double bond.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]

BEST AVAILABLE COPY

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-6330

(P2000-6330A)

(43) 公開日 平成12年1月11日 (2000.1.11)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

B 3 2 B 27/30

B 3 2 B 27/30

B 4 F 1 0 0

7/12

7/12

27/36

27/36

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平10-177281

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(22) 出願日

平成10年6月24日 (1998.6.24)

(72) 発明者

森重 地加男

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

(72) 発明者

佐藤 昌由

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

(72) 発明者

田邊 正敏

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 易接着性シンジオタクチックポリスチレン系二軸延伸フィルム

(57) 【要約】

【課題】 本発明はシンジオタクチックポリスチレン系二軸延伸フィルム、さらに詳しく言えば透明性及び接着性に優れたシンジオタクチックポリスチレン系二軸延伸フィルムに関するものである。

【解決手段】 実質的にシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体から成り、該フィルムの少なくとも片面に接着改質層を有することを特徴とする二軸延伸フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 実質的にシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体から成るフィルムの少なくとも片面に疎水性ポリエステル樹脂に1種以上の重合性不飽和単量体がグラフトされた自己架橋性ポリエステル系グラフト共重合体であって、且つ前記グラフト共重合体が二重結合を有する酸無水物を含有するモノマーを少なくとも1種含むことを特徴とする接着改質層を積層した易接着性シンジオタクチックポリスチレン系フィルム。

【請求項2】 前記自己架橋性ポリエステル系グラフト共重合体を構成成分とする層が、自己架橋性ポリエステル系グラフト共重合体を含む塗布液を、未延伸または一軸延伸フィルムに塗布、乾燥後、該フィルムを更に、一軸またはそれ以上延伸後、熱固定することによって形成された請求項1に記載の易接着性シンジオタクチックポリスチレン系フィルム。

【請求項3】 前記重合性不飽和単量体が少なくともマレイン酸の無水物とスチレンを含有することを特徴とする請求項1、2いずれかに記載の易接着性シンジオタクチックポリスチレン系フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はシンジオタクチックポリスチレン系二軸延伸フィルム、さらに詳しく言えば透明性、及び接着性に優れた易接着性シンジオタクチックポリスチレン系二軸延伸フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】シンジオタクチックポリスチレン系二軸延伸フィルムは耐熱性、電気特性、透明性などに優れ、磁気テープ用、写真・製版用、コンデンサー用、包装用等、各種のフィルム用途に展開が期待されている。特に、フィルムを包装材料として用いる場合、一般的には二軸延伸されたフィルムの少なくとも片面に必要に応じて印刷や有機バリアー層、無機あるいは金属蒸着層を施し、さらに接着剤を設けた上へ、ドライラミネート法によってシーラント層を設けるか、あるいは押出ラミネート法によりシーラント層を設けるなどしてフィルムの積層体とし、該積層体を用いて袋を作成し内容物を充填後開口部をヒートシールして、たとえば味噌や醤油などの調味料、スープやレトルト食品等の水分含有食品あるいは薬品など包装して一般消費者に提供している。また、従来では上記積層体を構成する際に印刷層や有機バリアー層、またはシーラント層等との接着性を考慮し、接着改質層を設けることが一般的とされている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記ポリスチレン系フィルムの場合、その性質が故、接着改質層を設ける事が困難である。例えば従来の水系塗布剤を用いると該フィルムの表面エネルギーが低いため塗液のハジキ

が生じ、外観を損ねてしまう。また、溶剤系の塗布剤を用いた場合、衛生性や、リサイクル性を考慮した場合好ましくない。そこで、本発明は、上記ポリスチレン系フィルムに塗布可能な水系塗布剤、及び該水系塗布剤を塗布することによりシーラント層との接着性に優れた積層シンジオタクチックポリスチレン系二軸延伸フィルムを提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明のシンジオタクチックポリスチレン系二軸延伸フィルムの少なくとも片面に、疎水性ポリエステル樹脂に1種以上の重合性不飽和単量体がグラフトされた自己架橋性ポリエステル系グラフト共重合体であって、且つ前記グラフト共重合体が二重結合を有する酸無水物を含有するモノマーを少なくとも1種含むことを特徴とする接着改質層が積層されたシンジオタクチックポリスチレン系フィルムを形成することにより上記目的が達成出来る。本発明のさらに好ましい実施態様においては、前記重合性不飽和単量体が少なくともマレイン酸の無水物とスチレンの組み合わせを含有することである。

【0005】本発明に用いられる立体規則性がシンジオタクチック構造であるポリスチレン系重合体としては、ポリスチレン、ポリ(p-, m-又はo-メチルスチレン)、ポリ(2,4-, 2,5-, 3,4-又は3,5-ジメチルスチレン)、ポリ(p-ターシャリーブチルスチレン)などのポリ(アルキルスチレン)、ポリ(p-, m-又はo-クロロスチレン)、ポリ(p-, m-又はo-ブロモスチレン)、ポリ(p-, m-又はo-フルオロスチレン)、ポリ(o-メチル-p-フルオロスチレン)などのポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(p-, m-又はo-クロロメチルスチレン)などのポリ(ハロゲン置換アルキルスチレン)、ポリ(p-, m-又はo-メトキシスチレン)、ポリ(p-, m-又はo-エトキシスチレン)などのポリ(アルコキシスチレン)、ポリ(p-, m-又はo-カルボキシメチルスチレン)などのポリ(カルボキシアルキルスチレン)ポリ(p-ビニルベンジルプロピル)などのポリ(アルキルエーテルスチレン)、ポリ(p-トリメチルシリルスチレン)などのポリ(アルキルシリルスチレン)、さらにはポリ(ビニルベンジルジメトキシホスファイド)などが挙げられる。

【0006】本発明においては、前記ポリスチレン系重合体のなかで、特にポリスチレンが好適である。また、本発明で用いるシンジオタクチック構造を有するポリスチレン系重合体は、必ずしも単一化合物である必要はなく、シンジオタクティシティが前記範囲内であればアタクチック構造やアイソタクチック構造のポリスチレン系重合体との混合物や、共重合体及びそれらの混合物でもよい。また本発明に用いるポリスチレン系重合体は、重量平均分子量が10,000以上、更に好ましくは50,000以上である。重量平均分子量が10,000未満のものでは、強度特性や耐熱性に優れた二軸延伸フィルムを得ることが

できない。重量平均分子量の上限については、特に限定されるものではないが、1500,000以上では延伸張力の増加に伴う破断の発生などが生じるため余り好ましくない。

【0007】更に、本発明のシンジオタクチックポリスチレン系二軸延伸フィルムは、公知の方法、例えば、縦延伸及び横延伸を順に行なう逐次二軸延伸方法のほか、横・縦・縦延伸法、縦・横・縦延伸法、縦・縦・横延伸法などの延伸方法を採用することができ、要求される強度や寸法安定性などの諸特性に応じて選択される。また、熱固定処理、縦弛緩処理、横弛緩処理などを施すことが必要である。また、シリカ、二酸化チタン、タルク、カオリナイト等の金属酸化物、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウムなどの金属の塩または有機ポリマーからなる粒子等のシンジオタクチックポリスチレン系ポリマーに対し不活性な粒子等の滑剤をいずれか一種を単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

【0008】（グラフト重合体）本発明のグラフト重合は、一般には、疎水性共重合ポリエステル樹脂を有機溶剤中に溶解させた状態において、ラジカル開始剤およびラジカル重合性単量体混合物を反応せしめることにより実施される。グラフト化反応終了後の反応生成物は、所望の疎水性共重合ポリエステルーラジカル重合性単量体混合物間のグラフト重合体の他に、グラフト化を受けなかった疎水性共重合ポリエステル及び疎水性共重合ポリエステルにグラフト化しなかったラジカル重合体をも含有しているが、本発明におけるグラフト重合体とは、これらすべてが含まれる。

【0009】本発明において、疎水性共重合ポリエステル樹脂にラジカル重合性単量体をグラフト重合させた反応物の酸価は $600\text{eq}/10^6\text{g}$ 以上であることが好ましい。より好ましくは、反応物の酸価は $1200\text{eq}/10^6\text{g}$ 以上である。反応物の酸価が $600\text{eq}/10^6\text{g}$ 未満である場合は、本発明の目的であるプライマー処理材に被覆される層との接着性が十分とはいえない。

【0010】また、本発明の目的に適合する望ましい疎水性共重合ポリエステル樹脂とラジカル重合性単量体の重量比率は、ポリエステル／ラジカル重合性単量体＝ $40/60\sim 95/5$ の範囲が望ましく、更に望ましくは $55/45\sim 93/7$ 、最も望ましくは $60/40\sim 90/10$ の範囲である。疎水性共重合ポリエステル樹脂の重量比率が40重量%未満であるとき、ポリエステル樹脂の優れた接着性を発揮することができない。一方、疎水性共重合ポリエステル樹脂の重量比率が95重量%より大きいときは、ポリエステル樹脂の欠点であるブロッキングが起こりやすくなる。

【0011】本発明のグラフト重合反応物は、有機溶媒の溶液または分散液、あるいは、水系溶媒の溶液または

分散液の形態になる。特に、水系溶媒の分散液つまり、水分散樹脂の形態が、作業環境、塗布性の点で好ましい。この様な水分散樹脂を得るには、通常、有機溶媒中で、前記疎水性共重合ポリエステル樹脂に、親水性ラジカル重合性単量体を含むラジカル重合性単量体をグラフト重合し、次いで、水添加、有機溶媒留去により達成される。本発明での水分散樹脂は、レーザー光散乱法により測定される平均粒子系は500nm以下であり、半透明ないし乳白色の外観を呈する。重合方法の調整により、多様な粒子径の水分散樹脂が得られるが、この粒子径は10～500nmが適当であり、分散安定性の点で、400nm以下が好ましく、より好ましくは300nm以下である。500nmを越えると被覆膜表面の光沢の低下がみられ、被覆物の透明性が低下し、10nm未満では、本発明の目的である耐水性が低下するため、好ましくない。

【0012】本発明における水分散樹脂の重合に使用する親水性ラジカル重合性単量体とは、親水基を有するか、後で親水基に変化できる基を指す。親水基を有するラジカル重合性単量体として、カルボキシル基、水酸基、リン酸基、亜リン酸基、スルホン酸基、アミド基、第4級アンモニウム塩基等を含むラジカル重合性単量体を挙げることもできる。一方、親水基に変化できるラジカル重合性単量体として、酸無水物基、グリシジル基、クロル基などを挙げることもできる。これらの中で、水分散性の点から、カルボキシル基が好ましく、カルボキシル基を有するか、カルボキシル基を発生する基を有するラジカル重合性単量体が好ましい。本発明の酸価を上げる点で、カルボキシル基を含有しているか、カルボキシル基を発生するラジカル重合性単量体が含まれているほうが好ましい。

【0013】（ポリエステル）本発明において、疎水性共重合ポリエステル樹脂とは、本来それ自身で水に分散または溶解しない本質的に水不溶性である必要がある。水に分散するまたは溶解するポリエステル樹脂を、グラフト重合に使用すると、本発明の目的である接着性、耐水性が悪くなる。

【0014】この疎水性共重合ポリエステル樹脂のジカルボン酸成分の組成は、芳香族ジカルボン酸60～99.5モル%、脂肪族ジカルボン酸および／または脂環族ジカルボン酸0～40モル%、重合性不飽和二重結合を含有するジカルボン酸0.5～10モル%であることが好ましい。芳香族ジカルボン酸が60モル%未満である場合や脂肪族ジカルボン酸および／または脂環族ジカルボン酸が40モル%を越えた場合は、接着強度が低下する。

【0015】また、重合性不飽和二重結合を含有するジカルボン酸が0.5モル%未満の場合、ポリエステル樹脂に対するラジカル重合性単量体の効率的なグラフト化が行われにくくなり、逆に10モル%を越える場合は、

グラフト化反応の後期に余りにも粘度が上昇し、反応の均一な進行を妨げるので好ましくない。より好ましくは、芳香族ジカルボン酸は70～98モル%、脂肪族ジカルボン酸および/または脂環族ジカルボン酸0～30モル%、重合性不飽和二重結合を含有するジカルボン酸2～7モル%である。

【0016】芳香族ジカルボン酸の例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸等を挙げることができる。5-ナトリウムスルホイソフタル酸等の親水基含有ジカルボン酸は、本発明の目的である耐水性が低下する点で、用いない方が好ましい。脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸等を挙げることができ、脂環族ジカルボン酸としては、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸とその酸無水物等を挙げることができる。

【0017】重合性不飽和二重結合を含有するジカルボン酸の例としては、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸として、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、不飽和二重結合を含有する脂環族ジカルボン酸として、2, 5-ノルボルネンジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸等を挙げることができる。このうち好ましいのは、重合性の点から、フマル酸、マレイン酸、2, 5-ノルボルネンジカルボン酸である。

【0018】一方、グリコール成分は、炭素数2～10の脂肪族グリコールおよび/または炭素数6～12の脂環族グリコールおよび/またはエーテル結合含有グリコールよりなるが、炭素数2～10の脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-エチル-2-プロピルプロパンジオール等を挙げることができる。炭素数6～12の脂環族グリコールとしては、1, 4-シクロヘキサジメタノール等を挙げることができる。

【0019】エーテル結合含有グリコールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、さらにビスフェノール類の二つのフェノール性水酸基に、エチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドを付加して得られるグリコール類、例えば2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンなどを挙げることができる。ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールも必要により使用しうる。

【0020】本発明で使用される共重合ポリエステル樹

脂中に、0～5モル%の3官能以上のポリカルボン酸および/またはポリオールを共重合することができるが、3官能以上のポリカルボン酸としては、(無水)トリメリット酸、(無水)ピロメリット酸、(無水)ベンゾフェノンテトラカルボン酸、トリメシン酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセロールトリス(アンヒドロトリメリテート)等が使用される。一方、3官能以上のポリオールとしては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が使用される。3官能以上のポリカルボン酸および/またはポリオールは、全酸成分あるいは全グリコール成分に対し0～5モル%、望ましくは0～3モル%の範囲で共重合されるが、5モル%を越えると重合時のゲル化が起こりやすく、好ましくない。

【0021】また、疎水性共重合ポリエステル樹脂の分子量は、重量平均で5000～50000の範囲が好ましい。分子量が5000未満の場合は接着強度の低下があり、逆に50000を越えると重合時のゲル化等の問題が起きてしまう。

【0022】(重合性不飽和単量体含有ポリマー) また、本発明の重合性不飽和単量体は例示すると、フマル酸、フマル酸モノエチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチルなどのフマル酸のモノエステルまたはジエステルマレイン酸とその無水物、マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチルなどのマレイン酸のモノエステルまたはジエステル、イタコン酸とその無水物、イタコン酸のモノエステルまたはジエステル、フェニルマレイミド等のマレイミド等また、スチレン、 α -メチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、クロロメチルスチレンなどのスチレン誘導体、ビニルトルエン、ジビニルベンゼンなどである。またアクリル重合性単量体は、例えば、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート(アルキル基としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、フェニルエチル基等)：2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートのヒドロキシ含有アクリル単量体：アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-メチルアクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、*N*、*N*-ジメチロールアクリルアミド、*N*-メトキシメチルアクリルアミド、*N*-メトキシメチルメタクリルアミド、*N*-フェニルアクリルアミドのアミド基含有アクリル単量体：*N*、*N*-ジエチルアミノエチルアクリレート、*N*、*N*-ジエチルアミノエチルメタクリレートのアミノ基含有アクリル単量体：グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートのエポキシ基含有アクリル単量体：アクリル酸、メ

タクリル酸及びそれらの塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩）等のカルボキシル基またはその塩を含有するアクリル単量体が挙げられる。好ましくは、マレイン酸無水物とそのエステルである。上記モノマーは1種もしくは2種以上を用いて共重合させることが出来る。

【0023】本発明のグラフト重合は、一般には、疎水性共重合ポリエステル樹脂を有機溶剤中に溶解させた状態において、ラジカル開始剤およびラジカル重合性単量体混合物を反応せしめることにより実施される。グラフト化反応終了後の反応生成物は、所望の疎水性共重合ポリエステルラジカル重合性単量体混合物間のグラフト重合体の他に、グラフト化を受けなかった疎水性共重合ポリエステル及び疎水性共重合ポリエステルにグラフト化しなかったラジカル重合体をも含有しているが、本発明におけるグラフト重合体とは、これらすべてが含まれる。

【0024】（重合開始剤およびその他添加剤）本発明で用い得るグラフト重合開始剤としては、当業者には公知の有機過酸化物類や有機アゾ化合物類を用い得る。有機過酸化物として、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシビバレート、有機アゾ化合物として、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）などを挙げることが出来る。グラフト重合を行うための重合開始剤の使用量は、重合性モノマーに対して、少なくとも0.2重量%以上、好ましくは0.5重量%以上である。重合開始剤の他に、枝ポリマーの鎖長を調節するための連鎖移動剤、例えばオクチルメルカプタン、メルカプトエタノール、3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシアニソールなどを必要に応じて用い得る。この場合、重合性モノマーに対して0~5重量%の範囲で添加されるのが望ましい。

【0025】（反応溶媒）本発明の実施のためのグラフト化反応溶媒は沸点が50~250℃の水性有機溶媒から構成されることが好ましい。ここで水性有機溶媒とは20℃における水に対する溶解性が少なくとも10g/L以上、望ましくは20g/L以上であるものをいう。沸点が250℃を越えるものは、余りに蒸発速度がおそく、塗膜の高温焼付によっても充分に取り除くことが出来ないで不適当である。また沸点が50℃以下では、それを溶媒としてグラフト化反応を実施する場合、50℃以下の温度でラジカルに解裂する開始剤を用いねばならないので取扱上の危険が増大し、好ましくない。共重合ポリエステル樹脂をよく溶解しかつカルボキシル基含有重合性単量体を含む重合性単量体混合物およびその重合体を比較的良く溶解する第一群の水性有機溶媒としては、エステル類例えば酢酸エチル、ケトン類例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、環状エーテル類例えばテトラヒドロフラン、ジ

オキサン、1,3-ジオキソラン、グリコールエーテル類例えばエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、カルビトール類例えばメチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、グリコール類若しくはグリコールエーテルの低級エステル類例えばエチレングリコールジアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ケトンアルコール類例えばダイアセトンアルコール、更にはN-置換アミド類例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等を例示する事が出来る。

【0026】これに対し、共重合ポリエステル樹脂をほとんど溶解しないがカルボキシル基含有重合性単量体を含む重合性単量体混合物およびその重合体を比較的良好に溶解する第二群の水性有機溶媒として、水、低級アルコール類、低級カルボン酸類、低級アミン類などを挙げることが出来るが、本発明の実施に特に好ましいものとしては炭素数1~4のアルコール類およびグリコール類である。

【0027】グラフト化反応を単一溶媒で行なう場合は、第一群の水性有機溶媒からただ一種を選んで行なうことが出来る。混合溶媒で行なう場合は第一群の水性有機溶媒からのみ複数種選ぶ場合と、第一群の水性有機溶媒から少なくとも一種を選びそれに第二群の水性有機溶媒から少なくとも一種を加える場合がある。

【0028】グラフト重合反応溶媒を第一群の水性有機溶媒からの単一溶媒とした場合と、第一群および第二群の水性有機溶媒のそれぞれ一種からなる混合溶媒とした場合のいずれにおいてもグラフト重合反応を行なうことができる。しかし、グラフト化反応の進行挙動、グラフト化反応生成物およびそれから導かれる水分散体の外観、性状などに差異がみられ、第一群および第二群の水性有機溶媒のそれぞれ一種からなる混合溶媒を使用する方が好ましい。

【0029】第一群の溶媒中では共重合ポリエステル分子鎖は広がりの大きい鎖のびた状態にあり、一方第一群/第二群の混合溶媒中では広がりの小さい糸まり状に絡まった状態にあることがこれら溶液中の共重合ポリエステルの粘度測定により確認された。共重合ポリエステルの溶解状態を調節し分子間架橋を起りにくくすることがゲル化防止に有効である。効率の高いグラフト化とゲル化抑制の両立は後者の混合溶媒系において達成される。第1群/第2群の混合溶媒の重量比率はより望ましくは95/5~10/90さらに望ましくは90/10~20/80、最も望ましくは85/15~30/70の範囲である。最適の混合比率は使用するポリエステルの溶解性などに応じて決定される。

【0030】（水分散化）本発明にかかわるグラフト化

反応生成物は塩基性化合物で中和することが好ましく、中和することによって容易に水分散化することが出来る。塩基性化合物としては塗膜形成時、或は硬化剤配合による焼付硬化時に揮散する化合物が望ましく、アンモニア、有機アミン類などが好適である。望ましい化合物の例としては、トリエチルアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、アミノエタノールアミン、N-メチル-N,N-ジエタノールアミン、イソプロピルアミン、イミノビスプロピルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、sec-ブチルアミン、プロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、3-メトキシプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどを挙げることが出来る。塩基性化合物は、グラフト化反応生成物中に含まれるカルボキシル基含有量に応じて、少くとも部分中和、若しくは、完全中和によって水分散体のPH値が5.0-9.0の範囲であるように使用するのが望ましい。沸点が100℃以下の塩基性化合物を使用した場合であれば、乾燥後の塗膜中の残留塩基性化合物も少なく、金属や無機蒸着膜との接着性や該積層体の耐水性や耐熱水接着性が優れる。

【0031】本発明により生成される水系分散体では、ラジカル重合性単量体の重合物の重量平均分子量は500-50000であるのが好ましい。ラジカル重合性単量体の重合物の重量平均分子量を500以下にコントロールすることは一般に困難であり、グラフト効率が低下し、共重合ポリエステルへの親水性基の付与が十分に行なわれない傾向がある。また、ラジカル重合性単量体のグラフト重合物は分散粒子の水和層を形成するが、十分な厚みの水和層をもたせ、安定な分散体を得るためにはラジカル重合性単量体のグラフト重合物の重量平均分子量は500以上であることが望ましい。またラジカル重合性単量体のグラフト重合物の重量平均分子量の上限は溶液重合における重合性の点で50000が好ましい。この範囲内での分子量のコントロールは開始剤量、モノマー滴下時間、重合時間、反応溶媒、モノマー組成あるいは必要に応じて連鎖移動剤や重合禁止剤を適宜組み合わせることにより行なうことが出来る。

【0032】本発明において、疎水性共重合ポリエステル樹脂にラジカル重合性単量体をグラフト重合させた反応物は、自己架橋性を有する。常温では架橋しないが、乾燥時の熱で、1)反応物中に存在するシラノール基の脱水反応 2)熱ラジカルによる水素引き抜き反応等の分子間反応を行い、架橋剤なしで架橋する。これにより初めて、本発明の目的である接着性、耐水性を発現できる。塗膜の架橋性については、様々の方法で評価できるが、疎水性共重合ポリエステル樹脂およびラジカル重合体の両方を溶解するクロロホルム溶媒での不溶分率で調べる

ことができる。80℃以下で乾燥し、120℃で5分間熱処理して得られる塗膜の不溶分率が、好ましくは50%以上、より好ましくは70%以上である。塗膜の不溶分率が50%未満の場合は、接着性、耐水性が十分でないばかりでなく、ブロッキングも起こしてしまう。

【0033】上記グラフト共重合体は、そのまま本発明に用い得る接着改質層を形成し得るが、さらに架橋剤(硬化用樹脂)を配合して硬化を行うことにより、接着改質層に高度の耐水性を付与し得る。

【0034】架橋剤としては、アルキル化フェノール類、クレゾール類などのホルムアルデヒドとの縮合物のフェノールホルムアルデヒド樹脂;尿素、メラミン、ベンゾグアナミンなどとホルムアルデヒドとの付加物、この付加物と炭素原子数が1-6のアルコールからなるアルキルエーテル化合物などのアミノ樹脂;多官能性エポキシ化合物;多官能性イソシアネート化合物;ブロックイソシアネート化合物;多官能性アジリジン化合物;オキサゾリン化合物などを用い得る。

【0035】フェノールホルムアルデヒド樹脂としては、例えば、アルキル化(メチル、エチル、プロピル、イソプロピルまたはブチル)フェノール、p-tert-アミルフェノール、4,4'-sec-ブチリデンフェノール、p-tert-ブチルフェノール、o-, m-, p-クレゾール、p-シクロヘキシルフェノール、4,4'-イソプロピリデンフェノール、p-ノニルフェノール、p-オクチルフェノール、3-ペンタデシルフェノール、フェノール、フェニル-o-クレゾール、p-フェニルフェノール、キシレノールなどのフェノール類とホルムアルデヒドとの縮合物を挙げることができる。

【0036】アミノ樹脂としては、例えば、メトキシ化メチロール尿素、メトキシ化メチロールN,N-エチレン尿素、メトキシ化メチロールジシアンジアミド、メトキシ化メチロールメラミン、メトキシ化メチロールベンゾグアナミン、ブトキシ化メチロールメラミン、ブトキシ化メチロールベンゾグアナミンなどが挙げられるが好ましくはメトキシ化メチロールメラミン、ブトキシ化メチロールメラミン、およびメチロール化ベンゾグアナミンなどを挙げることができる。

【0037】多官能性エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、オルソフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、p-オキシ安息香酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、コハク酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロ

ビレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテルおよびポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル類、トリメリット酸トリグリシジルエステル、トリグリシジリソシアヌレート、1, 4-ジグリシジリオキシベンゼン、ジグリシジプロピレン尿素、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、グリセロールアルキレンオキサイド付加物のトリグリシジルエーテルなどを挙げることができる。

【0038】多官能性イソシアネート化合物としては、低分子または高分子の芳香族、脂肪族のジイソシアネート、3価以上のポリイソシアネートを用い得る。ポリイソシアネートとしては、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、およびこれらのイソシアネート化合物の3量体がある。さらに、これらのイソシアネート化合物の過剰量と、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトール、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの低分子活性水素化合物、またはポリエステルポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリアミド類などの高分子活性水素化合物とを反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物を挙げることができる。

【0039】ブロック化イソシアネートは上記イソシアネート化合物とブロック化剤とを従来公知の適宜の方法より付加反応させて調製し得る。イソシアネートブロック化剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ニトロフェノール、クロロフェノールなどのフェノール類；チオフェノール、メチルチオフェノールなどのチオフェノール類；アセトキシム、メチルエチチオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどのオキシム類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類；エチレングリコールヒドリン、1, 3-ジクロロ-2-プロパノールなどのハロゲン置換アルコール類； α -ブタノール、 α -ペンタノールなどの第3級アルコール類； ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム、 β -プロピルラクタムなどのラクタム類；芳香族アミン類；イミド類；アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、マロン酸エチルエステルなどの活性メチレン化合物；メルカプタン類；イミン類；尿素類；ジアリール化合物類；重亜硫酸ソーダなどを挙げることができる。

【0040】これらの架橋剤は、それぞれ単独または2種以上混合して用い得る。架橋剤の配合量としては、グ

ラフト化共重合体100重量部に対して、5重量部～40重量部が好ましい。架橋剤の配合方法としては、

(1) 架橋剤が水溶性である場合、直接グラフト共重合体の水系溶媒溶液または分散液中に溶解または分散させる方法、または(2) 架橋剤が油溶性である場合、グラフト化反応終了後、反応液に添加する方法がある。これらの方法は、架橋剤の種類、性状により適宜選択し得る。さらに架橋剤には、硬化剤あるいは促進剤を併用し得る。

【0041】上記グラフト共重合体は、そのまま本発明に用い得る接着改質層を形成し得るが、他の目的から汎用のポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル樹脂、それらの共重合体、各種水溶性樹脂等や各種機能性樹脂、例えばポリアニリンやポリピロール等の導電性樹脂や抗菌性樹脂、紫外線吸収性樹脂、ガスバリアー性樹脂を混合して接着改質層を形成してももかまわない。

【0042】接着改質層に、さらに本発明の効果を損なわない範囲で、各種界面活性剤、帯電防止剤、無機滑剤、有機滑剤、紫外線吸収剤、等の添加剤を含有させることができる。

【0043】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて説明する。実施例中、単に部とあるのは重量部を表し、%とあるのは重量%を示す。各測定項目は以下の方法に従った。

(1) フィルムヘーズ

JIS-K6714 に準じ日本精密光学株式会社製ボイック積分球式HTR メータSEP-H2D 形により表面ヘーズを求めた。

(2) 接着性評価

ラミネートしたものを東洋測器社製「テンシロンUTM 2」を用いて水付け90度剥離し、接着改質層と基層材間のS-Sカーブを測定して求めた。

【0044】実施例1

攪拌機、温度計、還流装置と定量滴下装置を備えた反応器に共重合ポリエステル樹脂(A-1)75部、メチルエチルケトン56部およびイソプロピルアルコール19部を入れ、65℃で加熱、攪拌し、樹脂を溶解した。樹脂が完溶した後、無水マレイン酸15部をポリエステル溶液に添加した。次いで、スチレン10部、およびアゾビスジメチルバレロニトリル1.5部を12部のメチルエチルケトンに溶解した溶液を0.1ml/minでポリエステル溶液中に滴下し、さらに2時間攪拌を続けた。反応溶液から分析用のサンプリングを行った後、メタノール5部を添加した。次いで、水300部とトリエチルアミン15部を反応溶液に加え、1時間攪拌した。その後、反応器内温を100℃に上げ、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコール、過剰のアモニアを蒸留により留去し、水分散グラフト重合樹脂(B-1)を得た。該水分散グラフト樹脂(B-1)は淡黄色透明であった。

【0045】該水分散グラフト樹脂(B-1)を、固形

分濃度10%になるように水：イソプロピルアルコール＝9：1（重量比）で希釈して塗布液を調整した。架橋ポリスチレン粒子を滑剤としてシンジオタクチックポリスチレン（重量平均分子量300000）100重量%に対して3.0重量%添加したポリマーチップと、架橋ポリスチレン粒子を滑剤としてシンジオタクチックポリスチレン（重量平均分子量300000）100重量%に対して2.0重量%添加したポリマーチップと滑剤の添加されていないポリマーチップを重量比で1対1対8の割合で混合した後、乾燥し、295℃で溶融し、200μmのリップギャップのTダイから押し出し、40℃の冷却ロールに静電印荷法により密着・冷却固化し、55μmの無定形シートを得た。

【0046】該無定形シートをまずロールにより98℃に予熱し、表面温度750℃の赤外線加熱ヒーターを4本使用更に加熱し、フィルム温度140℃で縦方向に3.3倍延伸し、更に120℃のロールで縦方向に1.2倍延伸し、ついで150℃のセラミックロールと40℃の金属ロールの間で12%縦弛緩処理を行ない、次いで前記の塗布液をダイコーター方式で塗布し、70℃の熱風で乾燥し、さらにテンターで、フィルムを110℃に予熱し、横方向に延伸温度120℃で3.5倍延伸し、265℃で10秒熱固定した。その後、230℃で5%横弛緩処理し、更に220℃のセラミックロールと40℃の金属ロールの間で3%縦弛緩処理した。得られたフィルムの厚みは4μmの二軸延伸シンジオタクチックポリスチレンフィルムを得た。最終的なコート剤塗布量は0.1g/m²であった。得られた該シンジオタクチックポリスチレンフィルムの評価結果を表2に示した。

【0047】実施例2

無水マレイン酸8部、スチレン17部に交えた以外は、実施例1と同様に、水分散グラフト樹脂（B-2）を得た。該水分散グラフト樹脂（B-2）は淡黄色透明であった。該水分散グラフト樹脂（B-2）を実施例1と同様に積層した積層シンジオタクチックポリスチレンフィルムを得た。得られた該シンジオタクチックポリスチレンフィルムの評価結果を表2に示した。

【0048】実施例3

共重合ポリエステル樹脂（A-1）の代わりに（A-2）を用い実施例1と同様に水分散グラフト樹脂（B-4）を得た。該水分散グラフト樹脂（B-4）は淡黄色透明であった。該水分散グラフト樹脂（B-2）を実施例1と同様に積層した積層シンジオタクチックポリスチレンフィルムを得た。得られた該シンジオタクチックポリスチレンフィルムの評価結果を表2に示した。

【0049】比較例1

接着改質層を有しない以外は実施例1と全く同様の方法で得られるシンジオタクチックポリスチレンフィルムの評価結果を表2に示した。

【0050】比較例2

攪拌機、温度計、還流装置と定量滴下装置を備えた反応器に共重合ポリエステル樹脂（A-1）75部、メチルエチルケトン56部およびイソプロピルアルコール19部を入れ、65℃で加熱、攪拌し、樹脂を溶解した。樹脂が完溶した後、メタクリル酸17.5部とアクリル酸エチル7.5部の混合物、およびアゾビスジメチルバレロニトリル1.2部を25部のメチルエチルケトンに溶解した溶液を0.2ml/minでポリエステル溶液中に滴下し、さらに2時間攪拌を続けた。反応溶液から分析用のサンプリングを行った後、水300部とトリエチルアミン25部を反応溶液に加え、1時間攪拌した。その後、反応器内温を100℃に上げ、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコール、過剰のトリエチルアミンを蒸留により留去し、水分散グラフト樹脂（B-5）を得た。得られた樹脂（B-5）は淡黄色透明であった。上記水分散グラフト樹脂を実施例1と同様な方法で積層した積層シンジオタクチックポリスチレンフィルムを得た。得られた該シンジオタクチックポリスチレンフィルムの評価結果を表2に示した。

【0051】

【発明の効果】以上、記載のとおり、本発明は前記特許請求の範囲に記載のとおり構成を採用することにより、透明性及び接着性に優れた積層シンジオタクチックポリスチレン系二軸延伸フィルムが提供される。

【0052】

【表1】

共重合組成(モル%)	A-1
テレフタル酸	70
セバシン酸	26
フマル酸	4
エチレングリコール	50
1,4-ブタンジオール	50
重量平均分子量	20000

【0053】

【表2】

	ヘイズ (%)	接着強度 (g/15mm)	総合評価
実施例1	4.5	180	◎
実施例2	4.6	170	◎
実施例3	4.5	150	○
比較例1	4.1	20	△
比較例2	6.2	50	×

フロントページの続き

(72)発明者 森 啓治

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4F100 AK12A AK41B AK41C AL04B

AL04C BA02 BA03 BA06
BA10B BA10C BA15 EJ05B
EJ05C EJ37 EJ42 EJ98
GB15 GB27 GB41 JA07A
JB06B JB06C JK06 JL11B
JL11C JN01